

**Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química
Laboratório de Catálise e Mecanismos de Reações**

Substituição Nucleofílica Aromática em 1,2-dicloro-4,5-dinitrobenzeno

**Trabalho submetido ao curso de Graduação em Química da UFSC
como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química**

**Área de concentração: Química Orgânica
Orientador: Prof. Dr. César Zucco**

Aluno: Fabrício Gava Menezes

Florianópolis, fevereiro de 2004.

Agradecimentos

Ao professor César Zucco por toda dedicação, ajuda e principalmente amizade.

A toda minha família, em especial aos meus pais, por todo o apoio, sempre.

Aos colegas do laboratório de Catálise e Mecanismos de Reações: Rafael, Adriano, Domingas, Deise, professor Gesser e Juan por toda ajuda.

Ao professor Adailton Bortoluzzi pelas análises de raio-x.

Aos Amigos: Fábio Bãrni, Alessandro, Paulo Pauletto, Pedro, Wallace, Juliano Gargamel, e tantos outros, relacionados direta ou indiretamente ao trabalho.

Ao CNPq por disponibilizar auxílio financeiro (bolsa de iniciação científica).

Resumo:

O 1,2-dicloro-4,5-dinitrobenzeno (DCDNB) reage com aminas primárias formando um produto monossustituído, com a saída do grupo nitro. Quando aminas secundárias foram usadas, dois grupos, um nitro e um cloro, são substituídos. As reações ocorrem em condições suaves e os sólidos obtidos nas sínteses foram caracterizados por pf., RMN de ^1H e CHN. Duas estruturas foram caracterizadas também por cristalografia de raio-x.

Sumário	
1. Introdução	7
1.1 Aromaticidade e substituição nucleofílica aromática	7
1.1.1. Mecanismos	7
1.2. O Substrato: 1,2-dicloro-4,5-dinitrobenzeno	9
2. Objetivos do trabalho	10
2.1 Objetivo específico	10
2.2 Objetivos gerais	10
3. Justificativas para o trabalho	11
4. Parte experimental: materiais, instrumentação e metodologia	12
4.1. Materiais	12
4.2. Instrumentação	12
4.2.1 Espectroscopia molecular	12
4.2.2. Espectroscopia de RMN de ^1H	12
4.2.3. Análise elementar de CHN	12
4.2.4. Medidas do ponto de fusão	12
4.2.5. Outros instrumentos	12
4.3. Metodologia	12
4.3.1. Testes de pureza	12
4.3.2. Solução estoque de DCDNB (solução Padrão)	13
4.3.3. Escolha dos eluentes	13
4.4. Sínteses	13
4.4.1. Síntese de 1,2-dicloro-4-nitro-5-piperidinobenzeno (<u>1a</u>) e 1-cloro-2,4-dipiperidina-5-nitrobenzeno (<u>1b</u>)	13

4.4.2. Síntese de 1,2-dicloro-4-cicloexilamino-5-nitrobenzeno (<u>2</u>)	13
4.4.3. Síntese de 1,2-dicloro-4-isopropil-5-nitrobenzeno (<u>3</u>)	14
4.4.4. Síntese de (<u>4</u>)	14
4.4.5 Síntese de (<u>5</u>)	14
5. Resultados e discussão	15
i) Reação do DCDNB com piperidina	15
ii) Reação do DCDNB com cicloexilamina	16
iii) Reação do DCDNB com isopropilamina	18
iv) Reação do DCDNB com dipropilamina e v) reação do DCDNB com piperazina	20
6. Conclusões	21
7. Referências bibliográficas	22

Abreviações:

CCD - cromatografia de camada delgada

RMN de ^1H – ressonância magnética nuclear de hidrogênio

CHN – análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

$\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ – substituição nucleofílica aromática

Índice de Figuras:

1: Figura 1: Espectro de RMN de ^1H d composto <u>1b</u> .	15
2: Figura 2: Estrutura espacial de <u>1b</u> obtida por cristalografia de raio-x.	16
3: Figura 3: Espectro de RMN de ^1H do composto <u>2</u> .	17
4: Figura 4: Espectro de RMN de ^1H do composto <u>3</u> .	18
5: Figura 5: Estrutura espacial de <u>3</u> obtida por cristalografia de raio-x.	19

Índice de Tabelas:

1. Tabela 1: Sinais de RMN de ^1H do produto <u>1b</u> .	16
2. Tabela 2: Análise de CHN do produto <u>1b</u> .	16
3. Tabela 3: Sinais de RMN de ^1H do produto <u>2</u> .	17
4. Tabela 4: Análise de CHN do produto <u>2</u> .	18
5. Tabela 5: Sinais de RMN de ^1H Do produto <u>3</u> .	19
6. Tabela 6: Análise de CHN do produto <u>3</u> .	19

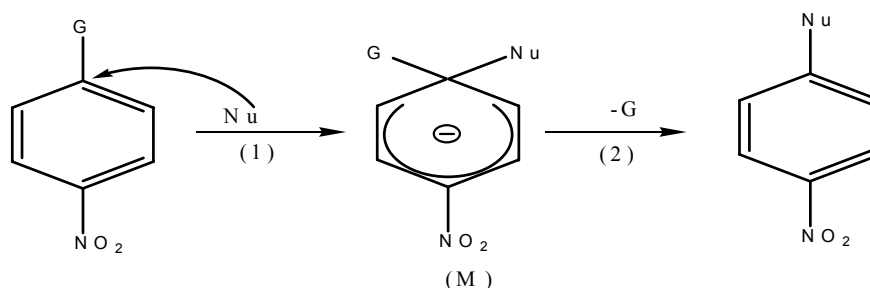
Introdução

1.1 Aromaticidade e substituição nucleofílica aromática

A estabilidade, garantida por ressonância, de espécies químicas aromáticas desativadas faz da substituição nucleofílica aromática, por exemplo, uma reação que requer condições rigorosas, como elevada temperatura e pressão, o que torna tais processos desinteressantes sob o ponto de vista sintético. Todavia, quando existir no anel grupos que retiram fortemente elétrons, os ativadores, essas reações podem ocorrer em condições até suaves, tornando, então, tais processos viáveis para síntese, estudos mecanísticos e eletroquímicos^{1,2}.

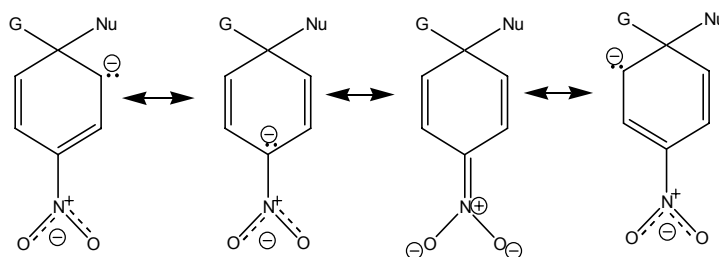
1.1.1 Mecanismos

O principal mecanismo para a substituição nucleofílica aromática é aquele denominado $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}^{1-8}$. O mecanismo atua quando o anel benzênico está ativado para a substituição nucleofílica devido à presença de grupos retiradores de elétrons, como nitro, ciano, halogênios, principalmente, nas posições orto e/ou para em relação ao grupo de saída. O esquema 1 mostra as etapas desse mecanismo.



Esquema 1: Etapas do mecanismo $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$.

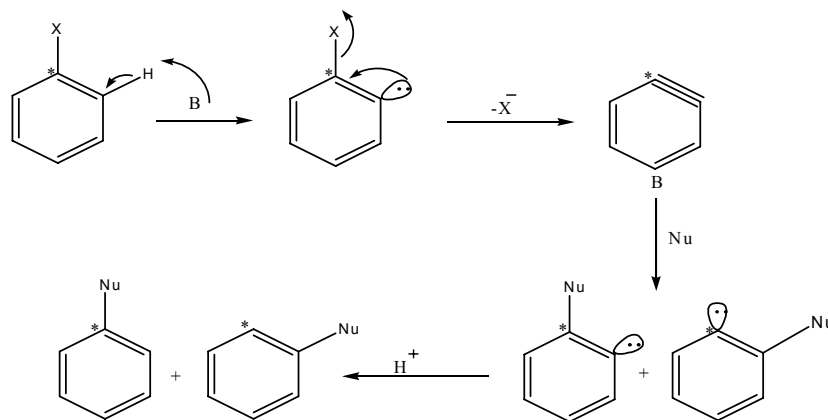
Inicialmente o nucleófilo ataca o átomo de carbono ligado ao grupo de saída, o que provoca a mudança do estado de hibridização desse carbono de sp^2 a sp^3 . Isso ocorre devido à atração da nuvem eletrônica por um forte grupo elétron atraente presente, nas posições orto e/ou para, que garante a formação de uma espécie altamente estabilizada por ressonância, denominada intermediário de Mesenheimer (esquema 2).



Esquema 2: Formas canônicas do intermediário de Mesenheimer (M)

A exclusão do grupo de saída e a conseqüente regeneração da aromaticidade determinam o final do processo. A etapa de adição do nucleófilo, nas reações via S_NAr, é a determinante quando os nucleófilos são duros⁵.

Outro mecanismo de substituição nucleofílica aromática é via o intermediário benzino^{1,3,4,6,7,8}. Inicialmente uma base muito forte, em geral um amideto, atua abstraindo um próton orto em relação ao grupo de saída. O par de elétrons dessa ligação se coloca perpendicularmente aos orbitais π das ligações duplas do anel e, de certa forma, no mesmo plano do anel, quando da exclusão do grupo de saída com geração do benzino (B). Na seqüência, o mesmo amideto atua como nucleófilo e ataca uma das extremidades da “pseudo” tripla ligação formada no anel. A abstração de um próton pelo par de elétrons livres do anel determina o fim do processo. Um fato importante é que sempre que as duas posições orto não forem substituídas, o resultado obtido é uma mistura de produtos. O esquema 3 mostra o mecanismo via intermediário benzino.



Esquema 3: Mecanismo via intermediário benzino.

São vários os fatores que podem comandar a substituição nucleofílica aromática^{1,5,6,7}. Além da estrutura do substrato, ativada por grupos retiradores de elétrons, especialmente em orto e para, o grupo de saída também é de fundamental importância. Grupos de saída que geralmente atuam nas substituições nucleofílicas alifáticas também atuam nas aromáticas, contudo, alguns grupos que não atuam na substituição em substratos alifáticos têm comportamento diferente quando ligados a carbonos aromáticos, como por exemplo, o grupo nitro. Uma ordem aproximada da habilidade de saída em S_NAr é a seguinte: F > NO₂ > Ots, SPh, Cl > Br, I > N₃ > NR₃⁺ > OAr, OR, SR, SO₂R, NH₂. Todavia, essa ordem depende enormemente da natureza do nucleófilo^{1,6}.

O efeito do nucleófilo atacante também é de fundamental importância. De maneira geral, pode-se considerar a seguinte ordem de nucleofilicidade: NH₂⁻ > Ph₃C⁻ > PhNH⁻ (mecanismo via benzino) > ArS⁻ > RO⁻ > R₂NH > ArO⁻ > HO⁻ > ArNH₂ > NH₃ > I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > H₂O > ROH, porém, diferentes substratos reagindo em diferentes condições conduzem a diferentes ordens^{1,6}.

Além dos dois mecanismos descritos acima, substratos aromáticos podem reagir via S_N1 , quando o grupo de saída for o N_2^+ ; via $S_{RN}1$, mecanismo via radical livre, quando existe uma fonte doadora de elétrons^{1,6,7}; e, também, via SET, *single electron transfer*, quando a transferência de elétrons é feita de um por vez, por meio de um complexo de transferência de carga¹.

1.2 O substrato: 1,2-dicloro-4,5-dinitrobenzeno (DCDNB)

O DCDNB é um composto interessante para o estudo de substituição nucleofílica aromática. Sólido de coloração amarelada, esse composto tem os grupos retiradores de elétrons colocados estrategicamente uns aos outros. Como as posições ativadas tanto envolvem o cloro quanto o nitro, um ou outro, ou ambos, podem ser substituídos. A substituição dependerá, na verdade, de vários fatores, tais como: a estrutura do nucleófilo, a habilidade do cloro e do nitro como grupos de saída, a solvatação.

2 Objetivos do trabalho

2.1 Objetivo geral

Estudar a reação da DCDNB com nucleófilos, principalmente aminas, no intuito de esclarecer qual dos dois potenciais grupos de saída, nitro ou cloro, é realmente aquele que deixa a molécula e em quais circunstâncias.

2.2 Objetivo específico

Sintetizar e caracterizar os produtos das reações entre o DCDNB e diferentes aminas, primárias e secundárias.

3. Justificativas para o trabalho

O presente trabalho teve origem nas reações de substituição nucleofílica aromática entre o DCDNB e diferentes nucleófilos, cujos resultados justificam a continuação dos estudos dessas reações.

A reação entre o DCDNB e o íon hidroxila foi estudada e o mecanismo postulado. O produto da reação é o 2-nitro-4,5-diclorofenol. O mecanismo SET (*single electron transfer*) foi enunciado após a detecção de um complexo de transferência de carga por RNM de ^1H ¹.

Em 1999 foi estudada a reação entre o DCDNB e a morfolina (tetrahydro-1,4-oxazina)². A reação apresentou uma cinética de difícil análise e o produto foi um cristal que não foi possível caracterizar plenamente por RNM de ^1H , mas que apresentou mesomorfismo suficiente para ser então caracterizado por cristalografia de raio-x. Como o resultado - a substituição de dois grupos do anel, um cloro e um NO_2 - foi bastante intrigante, levando em conta a monossustituição de um grupo NO_2 na reação com o íon hidroxila, existe uma forte razão para a realização do presente trabalho.

4. Parte experimental:

4.1 Materiais

O substrato DCDNB (Aldrich) e os reagentes piperidina (Merck), cicloexilamina (Aldrich), dipropilamina (Aldrich) e piperazina (Aldrich) foram utilizados sem purificação após análise de espectroscopia molecular. A isopropilamina (Merck) se mostrou impura e foi destilada a 32°C.

Os solventes de uso rotineiro em um laboratório de Química (e suas procedências), listados a seguir, foram utilizados sem purificação: etanol P.A. (Dinâmica e F. Maia), hexano (Nuclear), diclorometano (F. Maia e Vetec), acetona (Dinâmica), éter etílico (Dinâmica), clorofórmio (F. Maia e Dinâmica).

Foram utilizados também DMSO espectroscópico (J. T. Baker) e clorofórmio grau HPLC (J. T. Baker). O clorofórmio deuterado utilizado foi adquirido da CIL – Cambridge Isotope Laboratories.

A Sílica Gel 60 utilizada para cromatografia de coluna foi adquirida da MN Kieselgel, e as placas de CCD reveladas em luz UV eram procedentes da Macherey Nagel e Sigma.

4.2 Instrumentação

4.2.1 Espectroscopia de RMN de ^1H

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker – FT 200 MHz, disponível na Central de Análise do Departamento de Química da UFSC. O solvente utilizado foi CDCl_3 .

4.2.2 Análise elementar de CHN

A análise de CHN foi realizada em um analisador elementar CHNS-O, Carlo Erba, modelo E-1110, disponível na central de Análise do Departamento de Química da UFSC.

4.2.3 Medidas de ponto de fusão

As medidas de ponto p.f. foram feitas em um aparelho Microquímica MQAPF – 301, disponível no Laboratório de Catálise e Mecanismos de Reações da UFSC.

4.2.4 Outros instrumentos: revelador de placas de CCD; bomba de vácuo.

4.3 Metodologia

4.3.1 Testes de pureza

Tanto o DCDNB quanto os nucleófilos utilizados no decorrer do trabalho (piperidina, cicloexilamina, isopropilamina, dipropilamina) foram verificados quanto ao seu grau de pureza por espectrofotometria de UV-Visível. O solvente utilizado foi sempre CHCl_3 , grau HPLC, DMSO espectroscópico ou mistura dos dois. A isopropilamina foi a única que apresentou impurezas, sendo purificada por destilação fracionada.

4.3.2 Solução estoque de DCDNB (solução padrão)

Em um balão volumétrico de 10 mL foi adicionado 0,0240g de DCDNB e completado com CHCl_3 , resultando numa concentração de substrato de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.3.3 Escolha dos eluentes

Durante as sínteses, diferentes misturas de solventes envolvendo CH_2Cl_2 , hexano, CHCl_3 , acetato de etila e éter etílico foram estudadas tanto para CCD quanto para cromatografia de coluna, e as melhores misturas, de acordo com cada síntese, foram escolhidas como eluentes.

4.4 Sínteses

4.4.1 Síntese de 1,2-dicloro-4-nitro-5-piperidinobenzeno (**1a**) e 1-cloro-2,4-dipiperidina-5-nitrobenzeno (**1b**):

0,3 g (1,27 mmol) de DCDNB foram adicionados a uma solução de 1,0814 g (12,7 mmol) de piperidina em 10 mL de CHCl_3 . A solução foi agitada, em temperatura ambiente, por duas semanas até que por CCD foram constatados dois produtos alaranjados, **1a**, (rf = 0,79, eluente CH_2Cl_2 :hexano 1:1 (v/v)), e **1b**, (rf = 0,49, eluente CH_2Cl_2 :hexano 1:1 (v/v)), e o desaparecimento de DCDNB. Os produtos foram separados por coluna cromatográfica em sílica gel 60, eluente CH_2Cl_2 :hexano 1:1 (v/v). O produto **1b** foi recristalizado em etanol.

Caracterização:

1a: pf. 47 – 49 °C ; RMN de ^1H (CDCl_3 , 200 MHz), δ : 7,92 (s, 1H), 7,17 (s, 1H), 3,0 (t, 4H), 1,73 (m, 6H); rendimento: 32% .

1b: pf. 107 – 110 °C; RMN de ^1H (CDCl_3 , 200 MHz), δ : 8,0 (s, 1H), 6,5 (s, 1H), 3,0 (m, 8H), 1,7 - 1,6 (m, 12H). CHN ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{ClO}_2$) calculado: C, 59,35; H, 6,80; N 12,98; obtido: C, 59,28; H, 7,21; N 12,78; rendimento: 66% .

4.4.2 Síntese de 1,2-dicloro-4-cicloexilamino-5-nitrobenzeno (**2**):

Em um frasco de 20 mL foram adicionados 10 mL de CHCl_3 , 0,2992 g (1,27 mmol) de DCDNB e (7,62 mmol) 0,7547 g e deixou-se agitando, em temperatura ambiente, durante 10 dias até que por CCD foi constatado o aparecimento de um produto sólido, **2** (rf = 0,80, eluente CH_2Cl_2 :hexano 1:1 (v/v)), que foi recristalizado em etanol.

Caracterização: pf. 103–104 °C ; RMN de ^1H (CDCl_3 , 200 MHz), δ : 8,28 (s, 1H), 8,03 (d, 1H), 6,97 (s, 1H), 3,45 (m, 1H), 2,18 – 1,40 (m, 3H). CHN ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{ClO}_2$) calculado: C, 49,83; H, 4,84; N 9,69; obtido: C, 49,86; H, 4,96; N, 9,67; rendimento: 84 %.

4.4.3 Síntese de 1,2-dicloro-4-isopropil-5-nitrobenzeno (**3**):

Em um frasco de 20 mL foram adicionados 3 mL de CHCl_3 , 0,3008 g (1,27 mmol) de DCDNB e 0,4502 g (7,63 mmol) de isopropilamina. A solução foi deixada em agitação, em temperatura ambiente, por uma semana, e por CCD verificou-se que todo o reagente havia sido consumido e que havia a formação de apenas um produto, **3** (rf = 0,82, eluente CH_2Cl_2 :hexano 1:1 (v/v)), recristalizado em etanol.

Caracterização: pf. 100-101 °C; RMN de ^1H (CDCl_3 , 200 MHz). δ : 8,27 (s, 1H); 7,94 (sinal largo, 1H), 6,97 (s, 1H), 3,77 (m, 1H); 1,32 (s, 6H). CHN ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$) calculado: C, 43,37; H, 4,02; N, 11,24; obtido: C, 42,91; H, 4,32; N, 10,46; rendimento: 92 %.

4.4.4 Síntese de (**4**):

Em um frasco de 20 mL foram adicionados 10 mL de CHCl_3 , 0,3 g de DCDNB (1,27 mmol) e 1,2502 g (12,36 mmol) de dipropilamina. Deixou-se em agitação, em temperatura ambiente, durante 15 dias, donde por CCD verificou-se a formação de 2 produtos, **4a** (rf = 0,84, eluente CH_2Cl_2 :hexano 1:2 (v/v)) e **4b** (rf = 0,56, eluente CH_2Cl_2 :hexano 1:1 (v/v)), e que todo o reagente DCDNB havia sido consumido. Os produtos foram isolados por coluna cromatográfica em sílica gel 60. O produto **4b** foi recristalizado em etanol.

Caracterização:

4a: 0,2685 g (óleo).

4b: 0,0349 g; pf. 80 °C.

Ambos os produtos foram enviados para análise de RMN de ^1H .

4.4.5 Síntese de **5**:

A uma solução com 0,3018g (1,27 mmol) de DCDNB, em 12,5 mL de CHCl_3 :DMSO 4:1 (v/v), foram adicionados 0,7641 g (8,88 mmol) de piperazina. A solução foi deixada em agitação, em temperatura ambiente, durante 2 semanas, e um produto, **5** (rf = 0,75, eluente CH_2Cl_2 :hexano 1:1 (v/v)), foi isolado. O sólido foi filtrado em büchner e lavado com etanol e depois com água.

Caracterização: 0,1235 g; pf. 240 – 245 °C;.

O produto esta aguardando análise de RMN de ^1H .

5. Resultados e discussão:

Foram realizadas reações do DCDNB com: i) piperidina; ii) cicloexilamina; iii) isopropilamina; iv) dipropilamina e v) piperazina. Todas as reações foram em temperatura ambiente e sob agitação magnética. Em todos os casos foi usado como solvente clorofórmio em largo excesso (10 vezes o volume dos reagentes).

A seguir serão discutidas as reações, individualmente, segundo o nucleófilo usado.

i) Reação do DCDNB com piperidina

Quando o DCDNB reagiu com piperidina, houve formação de dois sólidos, **1a** e **1b**, de coloração amarelo-laranja. O produto **1a** foi caracterizado por RMN de ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ : 7,92 (s, 1H), 7,17 (s, 1H), 3,0 (t, 4H), 1,73 (m, 6H), podendo-se concluir que ocorreu a substituição de um grupo nitro por uma molécula de piperidina. O produto **1b**, em maior quantidade, foi o dissustituído. O espectro de RMN de ^1H obtido para **1b** está na figura 1.

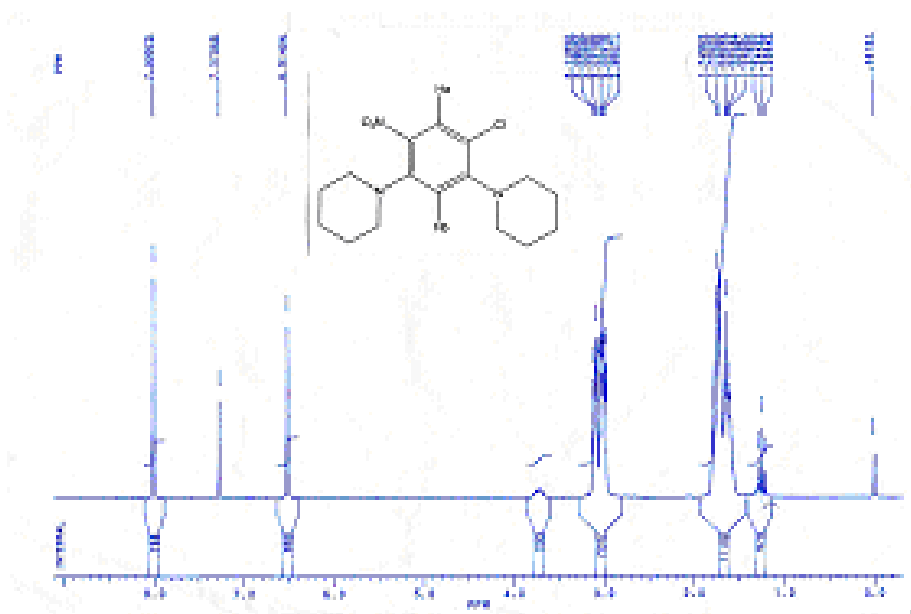


Figura 1: Espectro de RMN de ^1H do composto **1b** (ver também anexo A).

O singlete em, aproximadamente, 8 ppm corresponde ao hidrogênio **H_a** ligado ao C₆ (entre os grupos nitro e cloro). Em 6,5 ppm observa-se um singlete que corresponde ao hidrogênio **H_b** ligado ao C₃ (entre os dois grupos piperidínicos). Em 3,10 ppm foi observado um multipletto assinalado como sendo referente aos 8 hidrogênios ligados aos carbonos adjacentes aos nitrogênios piperidínicos. O multipletto a 1,65 ppm refere-se aos 12 hidrogênios restantes da porção piperidínica. Os sinais a 3,77 e a 1,2 ppm foram atribuídos ao etanol, solvente utilizado na recristalização do composto. A tabela 1, abaixo, reúne os sinais da ressonância de hidrogênio para o composto **1b**.

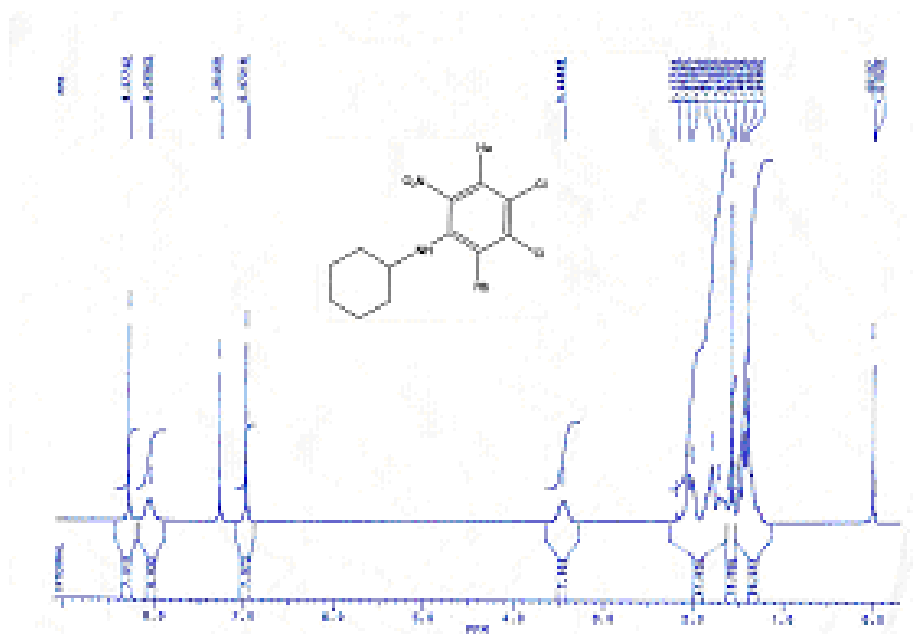


Figura 3: Espectro de RMN de ^1H do composto **2** (ver também anexo B).

O singlete em 8,28 ppm é atribuído ao hidrogênio **H_a**, ligado ao carbono localizado entre os carbonos substituídos por grupos nitro e cloro. O dubleto largo, em 8,04 ppm, foi atribuído ao hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio do grupo cicloexilamínico. O singlete em 6,97 ppm foi atribuído ao hidrogênio aromático **H_b**, entre os grupos cloro e cicloexilamim. Em 3,45 ppm foi atribuído ao hidrogênio ligado ao C que, por sua vez, está ligado ao N do grupo cicloexilamim. Em 2,18-1,39 ppm está um conjunto de sinais com integral equivalente a aproximadamente 13 hidrogênios. Com a exclusão de parte da integral correspondente à água e a alguma(s) impureza(s) presente(s), os sinais são atribuídos aos 10 hidrogênios do substituinte cicloexilamim, sendo que o sinal próximo a 1,8 ppm corresponde aos 4 hidrogênios adjacentes ao átomo de carbono ligado ao nitrogênio, e o sinal em 1,4 ppm representa os outros 6 hidrogênios da cadeia. A tabela 3, abaixo, resume os dados de RMN de ^1H .

Tabela 3: RMN de ^1H do produto **2**.

$\delta(\text{ppm})$	Sinal
8,28 (1H)	Singlete
8,03 (1H)	Dubleto
6,97 (1H)	Singlete
3,54 (1H)	Multiplete
1,8 (4H)	Multiplete
1,4 (6H)	Multiplete

A análise do CHN de **2** comprovou a monossustituição de um grupo nitro. O produto obtido foi 1,2-cloro-4-cicloexilamim-nitrobenzeno. Na tabela 4, abaixo, estão apresentados os dados de CHN para **2**.

Tabela 4: Análise de CHN do produto **2**.

Átomos analisados	% teórica	% experimental	Erro (%)
C ₁₂	49,83	49,86	0,06
H ₁₄	4,84	4,96	2,42
N ₂	9,69	9,67	0,21
Cl, O (% restante)	35,64	35,51	0,36

O produto **2** não foi caracterizado por cristalografia de raio-x, pois o sólido formado gerou cristais tipo agulha, estriados, não adequados para essa técnica.

iii) Reação do DCDNB com isopropilamina:

A reação entre DCDNB e a isopropilamina resultou apenas em um sólido de coloração laranja. O espectro de RMN de ¹H de **3** é apresentado na figura 4.

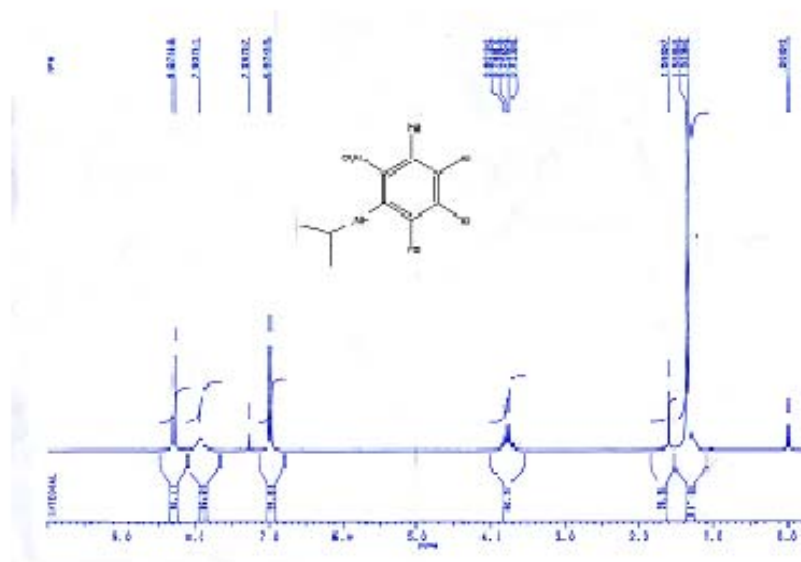


Figura 4: Espectro de RMN de ¹H do produto **3** (ver também anexo C).

O singlete em 8,27 ppm corresponde ao hidrogênio **H_a** ligado ao C₆ (entre um grupo nitro e um grupo cloro). O sinal largo em 7,94 ppm refere-se ao hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio. O singlete em 6,97 ppm é atribuído ao hidrogênio **H_b** ligado ao C₃ do anel. O multiplete em 3,77 ppm refere-se o hidrogênio do carbono ligado ao nitrogênio. O singlete em 1,32 ppm é atribuído aos 6 hidrogênios das duas metilas do grupo isopropila. Algumas impurezas podem ser observadas no espectro em 1,59 e 1,34 ppm. A tabela 5 apresenta os dados de RMN de ¹H.

Tabela 5: Sinais de RMN de ¹H do produto **3**.

δ (ppm)	Sinal
8,27 (1H)	Singlete
7,94 (1H)	Singlete
7,27 (1H)	Singlete
3,77 (1H)	Multiplete
1,34 (6H)	Singlete

A análise de CHN de **3**, apresentada na tabela 6, confirma a monossustituição de um grupo nitro na molécula.

Tabela 6: Análise de CHN do produto **3**.

Átomos analisados	% teórica	% experimental	Erro (%)
C	43,35	42,91	1,06
H	4,01	4,12	2,67
N	11,24	10,98	2,31
Cl, O (% restante)	41,4	41,99	1,41

Os cristais de 1,2-dicloro-4-isopropilamim-5-nitrobenzeno (**3**), durante o processo de cristalização, sobrepunham-se uns sobre os outros formando uma figura interessante e bonita. A estrutura espacial do composto obtida por cristalografia de raio-x está apresentada na figura 5.

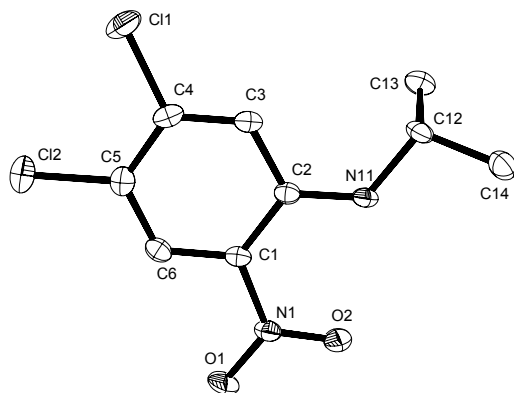


Figura 5: Estrutura de raio-x para o composto **3**.

iv) Reações do DCDNB com dipropilamina e v) piperazina

As reações do DCDNB com dipropilamina e piperazina foram realizadas conforme descrito na parte experimental. No entanto, não será feita qualquer discussão sobre os produtos formados, uma vez que não foram realizados os espectros devido à paralisação da Central de Análises do Departamento de Química e o mau funcionamento do aparelho de ressonância nuclear magnética, nos últimos dois meses.

6. Conclusões:

Deste trabalho pode-se concluir que:

1. O DCDNB reage em condições suaves com aminas primárias e secundárias.
2. Quando a amina é primária, forma-se um só produto, fruto da monossustituição de um grupo nitro.
3. Quando a amina é secundária, há formação de dois produtos em consequência da i) substituição de um grupo nitro e ii) de um nitro e um cloro, simultaneamente.

7. Referências Bibliográficas:

1. ZUCCO, C; Mecanismo da reação de 1,2-dicloro-4,5-dinitrobenzeno com o íon hidróxido. Trabalho submetido ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina para concurso de professor titular. Florianópolis, 1995.
2. ZUCCO, C, NEVES, A VENCATO, I, et al.; 1-Chloro-2,4-dimorpholino-5-nitrobenzene. *Acta Crystallographica Section C*, 55: 654-656 Part 4, 1999.
3. MORRISON, R., BOYD, R.; Química Orgânica. Fundação Calouste Gulbenkian, 13^a Edição, Lisboa, 1996; p. 1061-1088.
4. McMURRY, J.: Organic Chemistry. Brooks/Cole Publishing Company; 4th Edition; USA, 1996; p. 597 - 602.
5. CEVERA, M., MARQUET, J. and MARTIN, X.: Charge Control in the S_NAr Reaction. Meta Substitution with Respect to the Activating Nitro Group in 3,4-Dihalogenonitrobenzenes. *Tetrahedron*, Vol 52, No 7, 1996 p. 2557-2564.
6. MARCH, J.: Advanced Organic Chemistry: reactions, Mechanisms and Structure. John Wiley and Sons; 4th Edition, 1992. p. 641 – 653.
7. CAREY, F. A., SUNDBERG, R. J.: Advanced Organic Chemistry. Plenum Press; New York, 1990; p. 588 – 606.
8. CLAYDEN J., GREEVES N, et al: Organic Chemistry. Oxford University Press; 1st Edition, 1992. p. 589 – 597.
9. LEHMAN J. W.; Operational Organic Chemistry: a problem-solving approach to the laboratory course. Prentice Hall, Upper Saddle River; 3rd edition, New Jersey, 1999; p. 416-419, 476, 640-642.
10. VOGEL, A. I.: Vogel's textbook of practical organic chemistry. John Wiley and sons; 5th Edition; New York, 1989; p. 133 – 151, 197 – 208.
11. ARMAREGO W. L. F. and PERRIN, D. D.: Purification of Laboratory Chemicals. Reed Educational and Professional Publishing Ltd, 1996. p. 12-17, 26-28, 35.
12. SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C. e MORRIL, T. C.: Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Ed. Guanabara Dois; Rio de Janeiro, 1979; p. 141 – 171.
13. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 60th edition; Florida, 1980.

I- Anexos

